



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

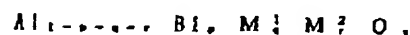
(11) Publication number: **03271115 A**(43) Date of publication of application: **03.12.91**(51) Int. Cl. **C01F 7/00**(21) Application number: **02068273**(22) Date of filing: **20.03.90**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **YOKOYAMA AKINORI
KATSUMATA TSUTOMU
NAKAJIMA HITOSHI**(54) **ALUMINUM-BASED OXIDE, MOLDED ARTICLE
THEREOF AND PRODUCTION OF
ALUMINUM-BASED OXIDE**article is further heat-treated at $\approx 700^{\circ}\text{C}$ to give a molded article of crystalline Al-based oxide.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve low-temperature moldability by melting Al and a very small amount of Bi and another metal or Al-Bi-based alloy, quenching, solidifying and then oxidizing to give an Al-based oxide shown by a specific composition formula.

CONSTITUTION: Al and a very small amount of Bi and another metal or Al-Bi-based alloy are melted, then jetted from a nozzle by gas atomizing method using a gas not to react with melt of Al, etc., quenched and solidified. Then, the solidified substance is brought into contact with air or an O_2 -containing gas to give an Al-based oxide shown by the formula (M^1 is one or more of Si, P, B, Sb, Se, Te, Sn, Zn, In, Cr, Nb, Sc, Y, Sr, Ba, Ca, Na, Li, Mg, Mn, W, Ti, Zr, Hf, Be and rare earth metals; M^2 is one or more of Fe, Ni, Co, Rh, Re, Ru, Cu and Pb; $0.0001 \leq p \leq 0.10$, $0 \leq q \leq 0.1$, $0 \leq r \leq 0.01$, $1.2 \leq s \leq 1.5$) having $0.1\text{-}10\mu\text{m}$ average particle diameter. Powder of the Al oxide is pressurized at $200\text{-}700^{\circ}\text{C}$ under $\approx 100\text{ MPa}$ to give a molded article. The molded



⑫ 公開特許公報(A) 平3-271115

⑬ Int. Cl.³

C 01 F 7/00

識別記号

C

庁内整理番号

9040-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)12月3日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑮ 発明の名称 アルミニウム系酸化物、その成型体及びアルミニウム系酸化物の製法

⑯ 特 願 平2-68273

⑰ 出 願 平2(1990)3月20日

⑱ 発 明 者 横 山 明 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 勝 又 勉 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 中 島 斉 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム系酸化物、その成型体及びアルミニウム系酸化物の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で表わされる組成を有し、実質的に無定形であるアルミニウム系酸化物。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be 及び希土類金属から選ばれた1種以上の元素、

M^2 は Fe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pb から選ばれた1種以上の元素、

p、q、r、s は原子比であって、

$0.0001 \leq p \leq 0.10$ 、

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

$$1.2 \leq s < 1.6$$

(2) アルミニウム系酸化物が平均粒径 0.1~100 μm の粉体であることを特徴とする上記請求項(1)記載の無定形であるアルミニウム系酸化物。

(3) Al-Bi系合金のアモルファス酸化物と金属状態のAl又はBiとからなるアルミニウム系金属組成物。

(4) 下記一般式で表わされる組成を有し、アモルファス酸化物と金属状態のAl又はBiとからなるアルミニウム系金属組成物。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be 及び希土類金属

から選ばれた1種以上の元素、

M^2 は Fe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pb から選ばれた1種以上の元素、

p、q、r、s は原子比であって、

$$0.0001 \leq p \leq 0.10、$$

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

$$1.2 \leq s < 1.5$$

(5) アルミニウム系金属組成物が平均粒径 0.1 ~ 100 μm の粉体であることを特徴とする請求項(3)又は(4)のアルミニウム系金属組成物。

(6) 請求項(1)~(2)記載の無定形であるアルミニウム系酸化物又は請求項(3)~(5)のアルミニウム系金属組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

(7) 下記一般式で表わされる組成を有する融液を急冷凝固させ、ついで酸化することを特徴とする上記請求項(1)~(5)記載のアルミニ

ウム系酸化物。

(9) 上記請求項(6)記載の成形体を加熱処理したことを特徴とする結晶性アルミニウム酸化物の成型体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は機械部品、電子回路基板やサーディップパッケージ等の電子部品、触媒、触媒担体、センサー、吸着剤、クロマト用充填剤に用いられるアルミニウム系酸化物及びアルミニウム系酸化物を成型してなる成型体更にはこの成型体を加熱処理して得られる成型体並びにアルミニウム系酸化物の製法に関する。

〔従来の技術〕

従来のアルミニウム系酸化物の成型体はアルミナ粉体に有機化合物や無機化合物をバインダーとして添加して成型され、機械部品や電子部品の場合は更に1400度以上の高温で焼結処理を行って製造されている。(例えばアルミニウム基板の製法に関する日刊工業新聞、工業材料、

ウム系酸化物又はアルミニウム系金属組成物の製法。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be 及び希土類金属から選ばれた1種以上の元素、

M^2 は Fe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pb から選ばれた1種以上の元素、

p、q、r は原子比であって、

$$0.0001 \leq p \leq 0.10、$$

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

(8) 上記請求項(1)~(2)記載の無定形アルミニウム系酸化物又は請求項(3)~(5)記載のアルミニウム系金属組成物を加熱処理したこ

とを特徴とする結晶性アルミニウム系酸化物。

又、従来のアルミニウム酸化物粉体の製法としては、バイヤー法により製造されたアルミナを粉砕する方法、アルミニウム化合物から共沈法で得た水酸化アルミニウムを強熱後、粉砕する方法、揮発性を有する特殊なアルミニウム化合物から気相で合成するCVD方法(反応気相析出法)等がある。

従来のアルミニウム酸化物粉体から成型体を製造する方法は、前述のように有機化合物や無機化合物をバインダーとして添加して成型した後、1400度以上の高温で処理する操作が必要である。一方、バインダーを用いないで成型するには、1100度以上の高温での成型、ホットプレス等の手段によらなければならない。

一方、バイヤー法や水酸化アルミニウム強熱法などの従来のアルミニウム酸化物の製造法は、有害な不純物の除去が厄介であり、又、微粉砕の工程が複雑である。更にこれらの方法で得られるアルミニウム酸化物は通常結晶性となる。

無定形のアルミニウム酸化物を得る方法としてスパッタリング法はCVD法が知られているが、原料の取扱や製法が複雑で面倒である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、比較的低温で焼結できる新規なアルミニウム系酸化物及びそれを用いる酸化アルミニウムの成形体の製造法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アルミニウム酸化物粉体から成形体を製造する方法において、低温で成形体を製造することのできる方法について鋭意検討した結果、微量のビスマス成分を含有した組成を有する新規なアルミニウム系酸化物粉体が有効であることを見出した。又、この粉体を製造するには、微量の金属ビスマスを添加した金属アルミニウムの融液を急冷凝固し、ついで、酸化すればよいことを見出した。すなわち、本発明は、

(1) 下記一般式で表わされる組成を有し、実質

化物。

(3) $Al_{1-p-q-r-s}Bi_pM^1_qM^2_rO_s$ 系合金のアモルファス酸化物と金属状態のAl又はBiとからなるアルミニウム系金属組成物。

(4) 下記一般式で表わされる組成を有し、アモルファス酸化物と金属状態のAl又はBiとからなるアルミニウム系金属組成物。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be 及び希土類金属から選ばれた1種以上の元素、

M^2 は Fe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pb から選ばれた1種以上の元素、

p、q、r、s は原子比であって、

$$0.0001 \leq p \leq 0.10、$$

的に無定形であるアルミニウム系酸化物。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be 及び希土類金属から選ばれた1種以上の元素、

M^2 は Fe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pb から選ばれた1種以上の元素、

p、q、r、s は原子比であって、

$$0.0001 \leq p \leq 0.10、$$

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

$$1.2 \leq s < 1.5$$

(2) アルミニウム系酸化物が平均粒径 0.1 ~ 100 μm の粉体であることを特徴とする上記

(1) 項記載の無定形であるアルミニウム系酸

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

$$1.2 \leq s < 1.5$$

(5) アルミニウム系金属組成物が平均粒径 0.1 ~ 100 μm の粉体であることを特徴とする上記(3)項又は(4)項のアルミニウム系金属組成物。

(6) 上記(1)~(2)項記載の無定形であるアルミニウム系酸化物又は上記(3)~(5)項のアルミニウム系金属組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

(7) 下記一般式で表わされる組成を有する融液を急冷凝固させ、ついで酸化することを経ることを特徴とする上記(1)~(5)項記載のアルミニウム系酸化物又はアルミニウム系金属組成物の製法。

一般式



ただし、

M^1 は Si、P、B、Sb、Se、Te、

Sn、Zn、In、Cr、Nb、Sc、Y、Sr、Ba、Ca、Na、Li、Mg、Mn、W、Ti、Zr、Hf、Be及び希土類金属から選ばれた1種以上の元素、

M^2 はFe、Ni、Co、Rh、Re、Ru、Cu、Pbから選ばれた1種以上の元素、

p、q、rは原子比であって、

$$0.0001 \leq p \leq 0.10、$$

$$0 \leq q \leq 0.1$$

$$0 \leq r \leq 0.01$$

(8) 上記(1)~(2)項記載の無定形アルミニウム系酸化物又は(3)~(5)項記載のアルミニウム系金属組成物を加熱処理したことを特徴とする結晶性アルミニウム系酸化物。

(9) 上記(6)項記載の成形体を加熱処理したことを特徴とする結晶性アルミニウム酸化物の成型体。

前記組成においてpが0.0001未満では低温での成型が困難であり、pが0.10を越えると電気

絶縁性が低下してくる。pの好ましい範囲は、0.001以上0.05以下であり、更に好ましい範囲は0.002以上0.02以下である。 M^1 、 M^2 はなくてもよいが必要に応じて添加することも可能である。しかし、qが0.1、rが0.01を越える量の場合には電気絶縁性が低下する。

前記組成においてsの値は酸化条件によって異なるが、低温での成型性から $1.2 \leq s < 1.5$ であり、 $1.3 \leq s \leq 1.495$ が好ましく、 $1.4 \leq s \leq 1.49$ が更に好ましい。ただし、sの値は測定時、試料に吸着、及び取り込まれた水分に基づく酸素量を厳密に補正して計算される値である。

本発明のアルミニウム酸化物粉体の製法として好ましいのは、Al、 M^1 、 M^2 （ただし、 $0.0001 \leq p \leq 0.10$ 、 M^1 、 M^2 は前記元素より選ばれた1種以上、 $0 \leq q \leq 0.1$ 、 $0 \leq r \leq 0.01$ 、原子比）の組成からなる融液を急冷凝固し、ついで酸化する方法である。原料のアルミニウム及び金属ビスマス、 M^1 、 M^2 は少

量の不純物を含んだものであっても構わない。

急冷速度は 10^3 ℃/秒以上が好ましく、 10^4 ℃/秒以上が更に好ましい。急冷凝固する方法としてはガスアトマイズ法、高圧水アトマイズ法及び回転体に衝突させて急冷させる方法、回転電極法及びガスアトマイズ法と回転体に衝突させる方法の両者を組み合わせた方法等がある。ガスアトマイズ法に用いられるガスとしてはアルゴン、ヘリウム、窒素等、本発明の融液と反応しないか、もしくは反応性の低いガスが好ましいが、少量の酸素、水分が含まれていても構わない。

ガスアトマイズ法は微量の金属ビスマス（必要に応じて M^1 、 M^2 を添加）を添加した金属アルミニウムの混合融液（以下本発明の融液と呼ぶ）をノズルから噴出し、高速のガス流によりアトマイズ化して微粒子化し、急冷凝固する方法である。低温かつ高速のガス流は、高圧ガスを断熱膨脹させる方法、又は液化ガスを噴射させる方法等により得ることができる。

高圧水アトマイズ法はノズルから噴出させた融液に向かって高圧の水を衝突させアトマイズ化し、急冷凝固する方法である。

回転体に衝突させて急冷させる方法は、本発明の融液をスリット状のノズルから流出させ、低温表面を有する回転体上に供給させて急冷凝固させリボン状薄片を得る方法である。この方法において使用する回転体としては、好ましくは熱伝導性のよい金属等で作られたドラム、ロール、円盤等の形状を有する回転体を使用できる。回転体の回転速度は本発明の融液の衝突位置で100ないし100000m/minが好ましく、200ないし10000m/minが更に好ましい。又、回転体の表面温度は200℃以下が好ましく、100℃以下が更に好ましい。ガスアトマイズ法と回転体に衝突させて急冷させる方法の両者を組み合わせた方法は、本発明の融液をノズルより噴出し、高速のガス流によりアトマイズ化して、該アトマイズ化された液滴をただちに低温表面を有する回転体に衝突させ急冷する方法である。

急冷凝固した本発明のアルミニウム系合金は、酸素含有ガスと接触させることによって容易に酸化が進む。一般にアルミニウムは酸素によって表面に強固な酸化皮膜が形成されるため内部まで酸化が進まないが驚くべきことに微量のビスマスを含む本発明のアルミニウム合金は、低温においてさえ内部までアルミニウムの酸化が進み実質的に無定形のアルミニウム系酸化物となる。

酸化に用いる酸素含有ガスとしては空気、酸素あるいは酸素とアルゴンや窒素等の不活性ガスとの混合ガスがある。酸素含有ガスの酸素濃度には特に制限はないが、簡便性からは空気が好ましい。酸素含有ガスと接触させる温度は常温でよいが、必要に応じて加熱して酸化を促進させることも、冷却して酸化を緩やかに進行させることも可能である。又、少量の水分を含む酸素含有ガスを用いると粉体化の速度を促進させることもできる。

本発明の融液を急冷凝固する方法により、一

結晶質にすることができる。例えば 700℃で 8 時間加熱すれば結晶性アルミナとなる。この加熱処理の際、不活性ガス中で行えば、一部の金属ビスマス及び／又は金属アルミニウムを含む結晶性アルミナを製造することができる。

本発明のアルミニウム系酸化物粉体の平均粒径は走査型電子顕微鏡により観測し、例えば 100個の粒子の平均値により求めることができる。本発明のアルミニウム系酸化物成型体用粉体の平均粒径は 100 μm 以下が好ましい。平均粒径が 100 μm を越えると成型体の強度が低下する。好ましくは 0.1ないし 30 μm である。

本発明のアルミニウム系酸化物粉体から成型体を成型する方法としては、加圧成型法、鋳込み成型法、ドクターブレード法、押出成型法、射出成型法等がある。成型の際、樹脂等の公知のバインダーは加えなくてもよいが、必要に応じて加えてもよい。

本発明の粉体を使用する場合、バインダーを用いなくても低温加熱下の加圧成型が行える。

次的にリボン状、粉砕片状の粉末等の凝固物が得られる。ついで単に酸化するだけで、機械的粉砕なしでもリボン状、破砕片状等の凝固物は粉体化するが、必要に応じてボールミルなどにより更に微粉化したり、粉体化に要する時間を早めることもできる。

本発明の $\text{Al}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{M}_y\text{M}'_z$ 融液において p の値が 0.001 以上では酸化により容易に粉体化が進むが、 p の値が 0.002 以上においては常温で空气中に放置するのみで大きな表面積を有する平均粒径 100 μm 以下の粉体となる。

本発明のアルミニウム系酸化物には、金属状態のビスマス及び／又はアルミニウムが少量含まれていることが好ましく、条件（温度、時間等）を適当に選ぶことにより達成することができる。金属状態のアルミニウム、又はビスマスは各々 0.1、0.02 以下が電気絶縁性の面から好ましい。

本発明のアルミニウム系酸化物は実質的に無定形であるが、高温で加熱処理することにより

加熱温度は 250℃にないし 700℃が好ましく、300ないし 500℃が特に好ましい。加圧の圧力は 100MPa（メガパスカル）以上が好ましく、500MPa 以上が更に好ましい。この成型体はそのまま高い硬度と高い電気絶縁性を有しているが、ついで 700℃以上の高温で加熱することによって、更に優れた強度、高度、電気絶縁性等を有する結晶性のアルミニウム系酸化物の焼結成型体を得ることができる。

【実施例】

以下実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明する。

実施例 1

金属アルミニウム粉（高純度化学製、純度 99.9% 以上）17.8g と金属ビスマス（高純度化学製、純度 99.9% 以上）0.48g をアーク炉中で溶解混合したのちノズル付き石英管（ノズル径 0.5mm ϕ ）に充填し、高周波誘導加熱により融解し、アルゴン雰囲気中で 3000rpm で回転する常温の金属ロール（鋼製、直径 200mm、幅 10mm）

へ差圧 0.2kg/cm^2 で噴出した。得られたリボン状薄片を大気中に常温で放置したところ、3時間後に粉化した。得られた粉体を走査型電子顕微鏡で観察して求めた平均粒径は $15\mu\text{m}$ であった。

本発明のアルミニウム系酸化物の各組成の定量は(AI、Bi、O)、ICP、熱天秤を用いて行った。まず、粉体化前の重量を測定し、更に濃塩酸に一定量溶解し、その液をICP(高周波誘導結合型プラズマ発光分析系)分析を行いAI、Biの組成比を求めた。更に酸素含有気体中(例えば空気中)に放置し粉体化させて得られる粉末を 300°C 、1時間真空乾燥し、充分水分を取り除いた後、溶剤を用いて一定量溶解し、ICPを用いて測定し、AI、Biの残りより酸素量を求めた。

得られた粉末の組成比は $\text{Al}_{0.9965}\text{Bi}_{0.0035}\text{O}_{1.45}$ (原子比)であった。X線回折測定の結果、若干の金属ビスマス 0.0001 、金属アルミニウム 0.0589 の結晶が存在する他は無定形であっ

た。
ス 0.0001 と金属アルミニウム 0.066 の結晶以外は無定形であった。

実施例4

金属アルミニウム粉 11g と金属ビスマス粉 0.085g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を 100°C の大気中に一夜放置し、粉体を得た。粉体の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 、組成は $\text{Al}_{0.999}\text{Bi}_{0.001}\text{O}_{1.49}$ であった。

実施例5

金属アルミニウム粉 11g と金属ビスマス粉 0.425g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に放置し、粉体にした。粉体の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 、組成は $\text{Al}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}\text{O}_{1.49}$ (原子比)であった。X線回折の結果、若干の金属ビスマス 0.0088 の結晶以外は無定形であった。

実施例6

金属アルミニウム粉 11g と金属ビスマス 0.85g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。

た。

実施例2

金属アルミニウム粉 17.8g と金属ビスマス粉 0.41g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を常温の大気中に2時間放置して粉化させた。粉体の平均粒径は $17\mu\text{m}$ であった。BET法(ビーイーチー法)により、窒素を用いて求めた比表面積は $18\text{m}^2/\text{g}$ であった。X線回折によれば、若干の金属ビスマス 0.0001 と金属アルミニウム 0.033 の結晶以外は無定形であった。粉体の組成はICPにより求めると、 $\text{Al}_{0.997}\text{Bi}_{0.003}\text{O}_{1.45}$ (原子比)であった。

実施例3

金属アルミニウム粉 17.8g と金属ビスマス粉 0.27g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に一夜放置し、粉体化した。粉体の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 、組成 $\text{Al}_{0.998}\text{Bi}_{0.002}\text{O}_{1.4}$ (原子比)であった。X線回折の結果は若干の金属ビスマ

得られたリボン状の凝固物を大気中に放置し、粉体にした。粉体の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 、組成は $\text{Al}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_{1.46}$ (原子比)であった。X線回折の結果は若干の金属ビスマス 0.0088 の結晶以外は無定形であった。

実施例7

金属アルミニウム粉 11g と金属ビスマス粉 0.2g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に放置し、粉体にした。粉体の平均粒径は $10\mu\text{m}$ 、組成は $\text{Al}_{0.9977}\text{Bi}_{0.0023}\text{O}_{1.49}$ であった。

実施例8

金属アルミニウム粉 17.8g と金属ビスマス粉 4.94g を実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に3時間放置し粉体化した。粉体の平均粒径は $8\mu\text{m}$ 組成は $\text{Al}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}\text{O}_{1.49}$ (原子比)であった。X線回折の結果、若干の金属ビスマス 0.0183 の結晶以外は無定形であった。

実施例9

金属アルミニウム粉17.6gと金属ビスマス粉0.1gを実施例12と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に一夜放置したところ、リボン状の一部が粉体化した。リボン状部分と粉体部分を混合後組成を測定したところ $Al_{0.9999}Bi_{0.0007}O_{1.35}$ であった。

実施例10

実施例1の方法で調製したアルミニウム系酸化物粉体100mgを、真空乾燥後、直径5mm、長さ50mmの穴のあるダイス(マルエーディング鋼製)に充填し、室温で30分間、真空引き(2×10^{-4} Torr)した。ついで30分間で380℃まで昇温し、980メガパスカルの圧を、10分間かけた。真空引きしながら室温まで下げてから成型体を取り出した。成型体は直径5mm、厚さ1.5mmの円盤であった。荷重100gで測定したビッカース硬度は 318 kgf/mm^2 であって、JIS K 8911-1979 5.13節の規定に従って測定した電気抵抗は $1.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。又、熱伝導率は $0.25 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。

実施例13

金属アルミニウム220gと金属ビスマス8gを混合し、石英るつば(ノズル付き)にいれ、窒素雰囲気中で高周波誘導加熱を用いて1100℃まで溶解した。この融液を窒素大気圧下でノズルより10秒間で噴出した。同時にポンベ入り窒素ガス(ポンベ圧150気圧) 1.7 NTPm^3 を噴出する融液に向かって周囲のノズルより噴出した。得られた粉体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、球状(平均35ミクロン)であった。この粉体を100℃で大気中に一昼夜放置したところ平均粒径 $10 \mu\text{m}$ に微粉化していた。この微粉をX線回折したところ、若干の金属ビスマス0.002と金属アルミニウム0.018の結晶以外は無定形であり、又、組成は $Al_{0.9999}Bi_{0.0009}O_{1.47}$ (原子比)であった。

実施例14

実施例8で成型した成型体を1000℃の温度で大気中で焼成し、実施例8に記載されている方法によってビッカース硬度と電気抵抗を測定し

実施例11

金属アルミニウム粉11gと金属ビスマス粉8.55gを実施例1と同様にして混合、急冷凝固した。得られたリボン状の凝固物を大気中に放置し、粉体にした。粉体の平均粒径は $10 \mu\text{m}$ であった。組成は $Al_{0.9}Bi_{0.1}O_{1.49}$ (原子比)であった。X線回折の結果、若干の金属ビスマス0.0133の結晶以外は無定形であった。

実施例10に示された成型機を用いて同じ条件で成型した。成型体は硬度 840 kgf/mm^2 であった。又、電気抵抗は $5.6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例12

実施例2~9で得られた粉体を実施例10に示された成型機を用いて温度を250~400℃、圧力500~1000メガパスカルの範囲で成型した。ただし、実施例9の場合はリボン状凝固物をボールミルを用いて平均粒径 $10 \mu\text{m}$ に粉砕したものを用いた。成型体はいずれも硬度 300 kgf/mm^2 以上の強固な成型体であった。

たところ 900 kgf/mm^2 、 $1.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例15

実施例1と同様な方法によって $Al_{0.9999}Bi_{0.0009}M^{1.001}O_2$ を製造した。 M^1 はSi、B、Sn、Mnについて実施した。得られたリボン状の凝固物を大気中に一昼夜放置し、粉体にした。Sの測定値は1.45~1.48の範囲であった。この粉末を用いて実施例10に示された成型機を用いて実施例10と同一条件で成型した。成型体はいずれも硬度 300 kgf/mm^2 以上の強固な成型体であった。

実施例16

実施例1と同様な方法によって $Al_{0.9999}Bi_{0.0009}Si_{0.001}M^{2.001}O_2$ を噴出した。 M^2 はFe、Ni、Pbについて実施した。得られたリボン状の凝固物を大気中に一昼夜放置し、粉体化した。得られた粉末の組成は $Al_{0.9999}Bi_{0.0009}Si_{0.001}M^{2.001}O_2$ でSは1.44~1.49であった。この粉体を用いて実施例10と

同一条件で成型機を用いて実施例10と同様にして成型した。成型体はいずれも硬度が 300 kgf/mm² 以上の強固な成型体であった。

比較例 1

市販の酸化アルミニウム粉(2~8 ミクロンの α -アルミナ、2~3 ミクロンの γ -アルミナ、純度は99.9%以上)を用いて実施例8に示された成型機を用いて温度 400℃、圧力1800メガパスカルの条件で成型を試みた。型から取り出した成型体は極めて崩壊しやすくビッカース硬度を測定することすらできず、実質的に成型不可能であった。

比較例 2

金属ビスマスを加えず、金属アルミニウムだけを用いて実施例1と同様にして急冷凝固し、アルミニウムのリボン状薄片を得た。これを常温で大気中で一昼夜放置しても粉体化は起らなかった。又、X線回折の結果、金属アルミニウムの状態であった。

この試料を 500℃で3時間空気中で加熱して

も粉体化は全く起こらず、X線回折測定の結果、金属アルミニウムの酸化はほとんど生じなかった。

比較例 3

$Al_{1-x}M_x$ (ただし、MはMo、Si、Pb、Zn、Sn、Mnより選ばれた1種以上)で表わされ $x = 0.005$ (原子比) の組成の融液を用いて実施例1と同様にして急冷凝固しアルミニウム系合金のリボン状薄片を得た。これを常温で大気中に一昼夜放置しても粉体化は全く起こらなかった。又、X線回折の結果、金属アルミニウムの状態であり、アルミニウムの酸化はほとんど起こらなかった。

このようにアルミニウムが低温で酸化され、粉体化される現象はビスマスの添加だけに起こる特異的な現象である。

〔発明の効果〕

本発明のアルミニウム系酸化物粉体は、バインダーを使用しなくても低温成型が可能である。又、本発明のアルミニウム系酸化物粉体の製造

法は特別な粉砕工程を経なくても単に酸化するだけで容易に微細化された粉体を得られる。更に、本発明のアルミニウム系酸化物及びその粉体及び成型体は機械部品、電子部品、触媒等の原料として有用である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 小 松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏

代理人 弁理士 加々美 紀雄